

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-182764

(43)公開日 平成5年(1993)7月23日

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 5 B 33/14

C 0 9 K 11/06

H 0 5 B 33/10

Z 6917-4H

審査請求 未請求 請求項の数3(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平4-1534

(22)出願日 平成4年(1992)1月8日

(71)出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72)発明者 畠沢 剛信

茨城県つくば市二宮4-8-3-3-102

(72)発明者 野村 茂

茨城県つくば市吾妻4-17-4

(72)発明者 中谷 博之

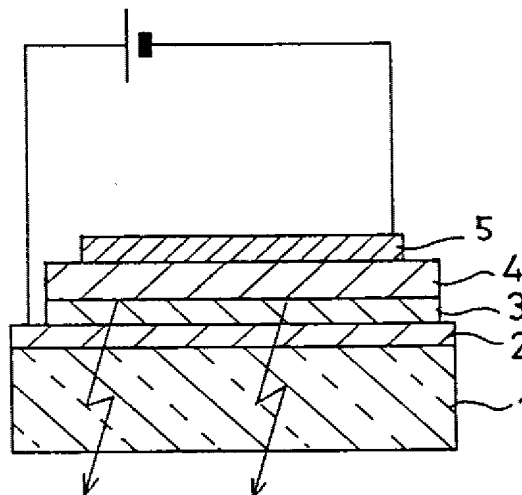
茨城県つくば市上広岡576-10

(54)【発明の名称】 有機電界発光素子及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 低電圧において効率よく、かつ、長期に安定して発光する有機電界発光素子及びその製造方法を提供すること。

【構成】 少なくとも一方が透明である一対の電極2、5間に有機化合物からなる発光層4が形成されており、電圧を印加するとことにより発光する有機電界発光素子において、この発光層4が加熱処理されて生じた微結晶凝集構造を有していることを特徴とする有機電界発光素子、及び、上記発光層4を、真空蒸着によって有機化合物薄膜を形成しこれを50°C以上その有機化合物の融点以下の温度で加熱処理して、形成することを特徴とする有機電界発光素子の製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも一方が透明である一対の電極間に有機化合物からなる発光層が形成されており、電圧を印加することにより発光する有機電界発光素子において、この発光層が加熱処理を施されて生じた微結晶凝集構造を有していることを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項2】真空蒸着によって有機化合物薄膜を形成し、この有機化合物薄膜を50℃以上でかつその有機化合物の融点以下の温度で加熱処理して微結晶凝集構造を形成させ、発光層とすることを特徴とする有機電界発光素子の製造方法。

【請求項3】真空蒸着によって有機化合物薄膜を形成し、この有機化合物薄膜を80℃以上150℃以下で加熱処理することを特徴とする請求項2記載の有機電界発光素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【産業上の利用分野】本発明は、有機化合物からなる発光層を有する電界発光（エレクトロルミネッセンス）素子に関し、従来の白熱灯、蛍光灯あるいは発光ダイオード等とは異なり、大面積の面状発光体の実現を可能にする有機電界発光素子及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】電界発光素子は、一般には2つの電極間に正孔輸送層と発光層とを備え、正孔輸送層を通じて陽極電極から供給される正孔と他方の陰極電極から供給される電子とが上記発光層と正孔輸送層の界面で再結合して一重項励起子を生成し上記発光層が発光する。

【0003】ところで、このような電界発光素子としては、従来、発光層に硫化セレンや硫化亜鉛等の無機系蛍光体を用いた無機系の電界発光素子が一般的であった。しかし、近年、発光層として有機色素を利用して発光させる有機電界発光素子が提案されるに至った（特開昭59-194393号公報参照）。

【0004】そして、このような有機電界発光素子を製造する方法として、例えば上記特開昭59-194393号公報においては、蒸着法により電極間に正孔輸送層（正孔インジェクション帯域）と有機色素よりなる発光層とを順次設け、これに電圧を印加し、少なくとも 9×10^{-5} （W/W）に及ぶ電力転換効率をもって25V以下で発光する電界発光素子を得る方法が提案されている。

【0005】また、特開平2-255789号公報には、真空蒸着法もしくは塗布法により、陽極、正孔輸送層（正孔インジェクション帯域）、発光層、正孔阻止層、陰極の順、もしくはこの逆に順次積層して発光素子を得る方法が記載されている。その際、発光層にナフタレン誘導体を用いることにより低電圧でも効率のよい発光層が得られ、十分な輝度を有する有機電界発光素子が得られている。

【0006】更に、特開平2-223188号公報には、キャストリング法やスピコート法などの湿式製膜法により、正孔輸送材料（正孔インジェクション帯域）と発光材料の混合物層、もしくは電子輸送材料と発光材料の混合物層を陽極上に形成し、次いで陰極を蒸着して発光素子を得る方法が記載されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】ところで、白熱灯、蛍光灯あるいは発光ダイオード等の点状又は線状光源と異なり、大面積の面状光源として上記有機電界発光素子の実用化を図るためには、この有機電界発光素子が長期間にわたって安定して高輝度の発光を維持する必要がある。

【0008】しかしながら、上述した特開昭59-194393号公報、特開平2-255789号公報、特開平2-223188号公報に記載された有機電界発光素子においては、いずれも発光輝度の初期値としては十分な値を示しているものの、発光輝度の安定性や発光寿命の点で十分な性能を示すものは得られていなかった。

【0009】すなわち上記従来技術では、いずれも、電極（陽極）－有機化合物層（単層もしくは、電荷移動層を含む2層または3層）－電極（陰極）をこの順番もしくはこの逆順にて、単純に積層しているだけである。このうち、真空蒸着法によって作製した膜の場合には単純に経時的に、また、さらには素子駆動の際有機化合物が受ける熱により、容易に膜構造が変化してしまい、発光に都合のよい電子状態を維持できなくなるため発光効率の低下や発光寿命の低下をもたらす。

【0010】更に、従来技術のうち、キャストリング法やスピコート法などの湿式製膜法を用いる場合でも、溶剤分子が蒸発により除去される過程で構成される膜構造は真空蒸着法によって作製した膜と同様に構造が変化するため、安定性や寿命の点で十分な性能を示すものは得られていなかった。

【0011】本発明の目的は、上記従来技術の実情を鑑み、低電圧において効率よく、かつ、長期に安定して発光する有機電界発光素子及びその製造方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するために、鋭意研究した結果、加熱処理によって生じた微結晶凝集構造を有した有機化合物薄膜を発光層に用いることにより、低電圧において効率よく、かつ、長期に安定して発光する素子が得られることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0013】すなわち、請求項1に係る発明は、少なくとも一方が透明である一対の電極間に有機化合物からなる発光層が形成されており、電圧を印加することにより発光する有機電界発光素子において、この発光層が加熱処理を施されて生じた微結晶凝集構造を有していること

を特徴とする有機電界発光素子である。

【0014】請求項2に係る発明は、真空蒸着によって有機化合物薄膜を形成し、この有機化合物薄膜を50°C以上でかつその有機化合物の融点以下の温度で加熱処理して微結晶凝集構造を形成させ、発光層とすることを特徴とする有機電界発光素子の製造方法である。

【0015】本発明においては、一對の電極と発光層とが互いに重合する部位で、上記電極間に電圧を印加することにより正孔と電子が重合部位で再結合して発光する。尚、発光層に加え正孔輸送層や電子輸送層を備えて

いてもよい。

【0016】本発明に係わる電界発光素子の模式断面図の一例を、図1に示す。図1では、下から順に、陽極側透明基板（ガラス基板）1、陽極用透明電極2、正孔輸送層3、発光層4、陰極用金属電極5を示している。

【0017】また、図2は、真空蒸着装置を模式的に示したものである。本発明においては、陽極側、陰極側のどちらでも構わないが、光を取り出す側については、基板材料、電極材料、電荷移動材料ともに発光波長が透過し得る透明性を必要とする。

【0018】なお、有機電界発光素子は、絶縁性基板上に、真空蒸着法、スパッタリング法、あるいはCVD法等の真空蒸着法で、順次、陽極電極、正孔移動層、有機発光層、電子輸送層、陰極電極を成膜することによって製造することができる。また、絶縁性基板上に逆の順（陰極電極、電子輸送層、有機発光層、正孔移動層、陽極電極の順）で成膜して製造することも可能である。

【0019】そして、上記絶縁性基板としては、例えば、ソーダライムガラス、硼珪酸ガラス等のガラス基板、シリコンウエハーもしくはポリカーボネート、アクリル、エポキシ等の合成樹脂基板等が適用できる。

【0020】また、上記一對の電極のうち透明な薄膜電極としては、 SnO_2 、 InO_2 、もしくはITOなどの透明電極、もしくは、金またはニッケルから成る半透明電極など従来公知の電極がいずれも使用可能である。一方、他の薄膜電極は透明である必要がなく、例えば、Mg、Al、Ag、In、Li、Na、などの仕事関数の小さな金属の薄膜が使用できる。この金属薄膜電極は300オングストローム以上の厚みを有することが好ましい。

【0021】また、上記発光層としては、可視領域に強い蛍光を示し、かつ、上記真空蒸着法で成膜できる有機化合物が適用でき、例えば、ピレン、ペリレン、ペリレン誘導体類、ペリノン誘導体類、アントラセン、金属フタロシアニン類、無金属フタロシアニン類、ポルフィリン類、キノリノール金属錯体等が使用できる。

【0022】本発明においては、上記真空蒸着法で成膜した有機化合物薄膜を、50°C以上でかつその有機化合物の融点以下の温度で加熱処理して、微結晶凝集構造を形成するのである。好ましくは、80°C以上150

°C以下の温度で加熱処理するのがよい。処理温度が低すぎると、薄膜の構造変化が非常に遅いため製法として実用になりにくい。また、処理温度が高すぎると、薄膜の構造変化が非常に速く起こり、所望の膜構造にならず、発光の効率が未処理のものとあまり変わらなくなる。処理時間としては、1〜30分程度が好ましい。

【0023】発光層の加熱処理については、発光層形成後、次の層を形成する前でも、全層を形成後でも可能である。その詳細は実施例に記載した。尚、この有機電界発光素子が電子輸送層を備える場合、上記発光層は30〜1000オングストロームの厚みを有することが好ましく、有機電界発光素子が電子輸送層を備えない場合には100〜3000オングストロームの厚みを有することが好ましい。また1〜20オングストローム/sec.の速度で成膜することが望ましい。

【0024】次に、上記正孔輸送層は、電場が与えられた電極間において陽極からの正孔を適切に効率よく陰極側へ伝達することのできる正孔伝達化合物により構成され、その膜厚としては50〜3000オングストローム程度が望ましい。

【0025】このような正孔伝達化合物のうち無機化合物としては、例えば、B（硼素）をドーピングしたP型のアモルファスシリコン薄膜が使用でき、他方、有機化合物としては、例えば、特開昭59-194393号の第5〜6頁及び米国特許第4175960号の第13〜14欄に解説されているものなどが使用できる。

【0026】そして、これらの正孔伝達化合物の好ましい具体例としては、N，N'-ジフェニル-N，N'-(3-メチルフェニル)-1，1'-ビフェニル-4，4'-ジアミン、1，1'-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン、1，1'-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン、4，4''-ビス(ジフェニルアミノ)クワドリフェニル、ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン、N，N，N，-トリ(*p*-トリル)アミンなどの芳香族アミン系化合物が挙げられる。

【0027】また、上記電子輸送層は、電場が与えられた電極間において陽極からの正孔をブロックし、陰極からの電子を適切に効率よく陰極側へ伝達することのできる電子伝達化合物により構成され、その膜厚としては上記正孔輸送層と同様に50〜3000オングストローム程度が望ましい。

【0028】このような電子伝達化合物のうち無機化合物としては、P（燐）をドーピングしたn型のアモルファスシリコン薄膜、もしくはCdS（n型）、CdSe（n型）、ZnS（n型）、ZnSe（n型）などの化合物半導体薄膜等が使用でき、他方、有機化合物としては、アミノ基またはその誘導体を有するトリフェニルメタン、キサンテン、アクリジン、アジン、チアジン、チ

アズール、オキサジン、アゾ等の各種染料及び顔料、ペリノン系顔料、ペリレン系顔料、シアニン色素、2, 4, 7-トリニトロフルオレン、テトラシアノキノジメタン、テトラシアノエチレン、及び、オキサジアゾール誘導体などが挙げられる。

【0029】

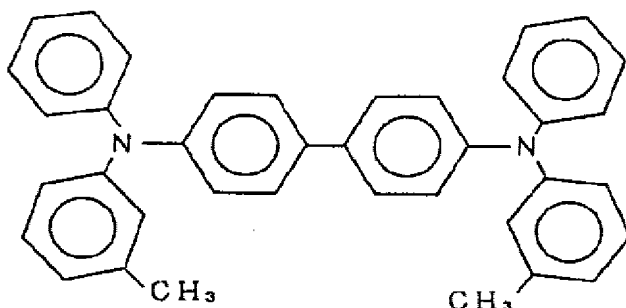
【作用】請求項1に係る発明によれば、発光層に加熱処理を施した有機化合物の微結晶凝集薄膜を用いているため、膜構造が通電による発熱などに対して非常に安定であり、長時間にわたって安定した性能を示すものとなる。

【0030】また、請求項2に係る発明によれば、真空蒸着した有機化合物薄膜を加熱処理する条件として、50°C以上でかつその有機化合物の融点以下の温度で加熱処理しているから、最適な性能の発光層を得ることができる。

【0031】

【実施例】以下、本発明の実施例について詳細に説明する。

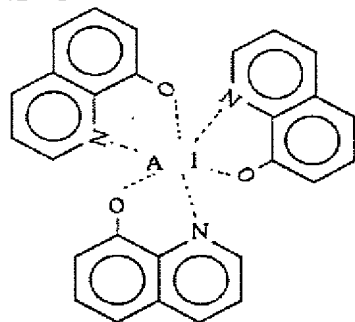
*



(1)

【0034】

【化2】



(2)

【0035】陰極用金属電極5は、Mg:Ag=7:3の共蒸着薄膜の上に酸化防止用にAlを蒸着したものをを用いた。尚、ITO膜2面内の抵抗値の平均値は10Ω/sq.、正孔輸送層3、発光層4の膜厚はいずれも700オングストローム、陰極用金属電極5の膜厚は1500オングストロームであり、素子面積は陰極用金属電極5の面積により規定した。

【0036】尚、この有機電界発光素子は以下のような※50

※【実施例1】図1に示すように、ITO膜から成る陽極用透明電極2の形成された松崎真空(株)製の硼珪酸ガラス基板1の陽極用透明電極2面に、正孔輸送層3、発光層4を形成した。発光層4の加熱処理は、図2に示す蒸着装置に付属の基板加熱装置19を用いて、発光層形成後直ちに行った。加熱条件は120°Cで5分とした。

【0032】上記発光層4の上に更に、陰極用金属電極5をこの順で積層して素子面積0.25cm²(5mm×5mm)の大きさの有機電界発光素子を求めた。正孔輸送層3を構成する材料は、N,N'-ジフェニル-N,N'-(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミンすなわち下記構造式(1)で表される化合物、発光層4を構成する材料は、キノリノール金属錯体のうち、下記構造式(2)で表される化合物(融点約400°C)を用いた。

【0033】

【化1】

※方法で製造したものである。すなわち、まず松崎真空(株)製の硼珪酸ガラス基板1表面のITO膜2を15wt%の塩酸水溶液で所望のパターンにエッチングし、純水で洗浄し、次いでエタノールの蒸気洗浄を行い、クリーンオープンで100°C×10Hrの条件で乾燥した。

【0037】次に、正孔輸送層3は図2に示す真空蒸着装置を使用し、ボート加熱法により形成した。すなわち、予め前記構造式(1)で表される化合物の中心部約60%を使用し、これを熱電対付き加熱ボード11上に載置し、加熱して蒸発させ、膜厚及び蒸発速度検出用水晶振動子16により正孔輸送層3の膜厚と蒸発速度を測定してシャッター14の開口率を制御しながら、ホルダー10aに固定された上記ガラス基板1から成る膜形成基板10のITO膜2上に、上記構造式(1)で表される化合物から構成される正孔輸送層3を形成した。真空蒸着条件は、蒸着前の到達真空度を5.0×10⁻⁷torr以下とした。

【0038】次に、この図2の真空蒸着装置の真空をブレイクすることなく、同じ真空蒸着装置内でボート加熱

法により発光層4を形成した。すなわち、溶媒から再結晶精製した後、真空クリーンオープンにて溶媒を除去した前記構造式(2)で表される化合物を熱電対付き加熱ボード11上に載置し、上記正孔輸送層3の場合と同様に膜形成基板10の正孔輸送層3上に発光層4を形成した。

【0039】真空蒸着条件は以下の通りである。

背 圧： 5.0×10^{-7} torr. 以下

加熱温度： $180 \sim 200^\circ\text{C}$

蒸着速度： $1 \sim 20$ オングストローム/sec.

発光層4は、さらに、図2に示す蒸着装置に付属の基板加熱装置19を用いて、発光層4形成後直ちに加熱処理を行った。加熱条件は 120°C で5分とした。

【0040】さらに、同じ真空蒸着装置内で電子線加熱法により陰極用金属電極5を形成した。すなわち、金属原料をBN製電子線加熱蒸着用つまみ12に載置し、電子銃13により加熱して蒸発させ、膜厚及び蒸発速度検出用水晶振動子17により陰極用金属電極5の膜厚と蒸発速度を測定してシャッター15の開口率を制御しながら、膜形成基板10の発光層4上に陰極用金属電極5を形成した。尚、図中、18はマスクを示している。

【0041】陰極用金属電極6の真空蒸着条件は以下の通りである。

背 圧： 5.0×10^{-7} torr. 以下

フィラメント電流： $30 \sim 35$ mA

蒸着速度： $1 \sim 10$ オングストローム/sec.

【実施例2】実施例1において、発光層4形成後、直ちに加熱処理しないで、全ての膜を形成終了後に、大気中で加熱処理を行った。すなわち、電界発光素子を作製後に、発光層4を室温大気中でヒーター加熱装置を用いて加熱処理した。加熱条件は $120^\circ\text{C} \times 5$ 分とした。

【比較例1】実施例1において、発光層4形成後に加熱処理をしないで、全ての膜を形成して電界発光素子とし*

した。

【実施例3】実施例1とは逆に、陰極側基板、陰極用電極、発光層、正孔輸送層、陽極用透明電極の順に膜を形成して電界発光素子を作製した。

【0042】陰極側基板には、市販のシリコンウエハーを用いた。使用前に、 SiO_2 で絶縁膜を形成したのち、純水にて洗浄し、次いでエタノールの蒸気洗浄を行い、クリーンオープンにて乾燥したものを用いた。

【0043】陰極用金属電極は、実施例1と同じ材料を用い同様に、電子線加熱により真空蒸着法を採用し、陰極側基板上に形成した。膜厚は 300 オングストローム以上とした。真空蒸着条件は、蒸着前の到達真空度を 5.0×10^{-7} torr. 以下とした。

【0044】発光層は実施例1と同じ材料を用い同様に形成した。発光層形成後、実施例1と同様に $120^\circ\text{C} \times 5$ 分の条件で加熱処理を行った。正孔輸送層も実施例1と同じ材料を同様に形成した。

【0045】陽極用透明電極は、金(Au)の半透明電極とした。実施例1と同様に、電子線加熱による真空蒸着法を採用し、正孔輸送層上に形成した。膜厚は 300 オングストローム以上とした。

【実施例4】実施例3において、発光層形成後、直ちに加熱処理しないで、全ての膜を形成終了後に、大気中で加熱処理を行った。すなわち、電界発光素子を作製後に、発光層を室温大気中でヒーター加熱装置を用いて加熱処理した。加熱条件は $120^\circ\text{C} \times 5$ 分とした。

【比較例2】実施例3において、発光層形成後に加熱処理をしないで、全ての膜を形成して電界発光素子とした。

【0046】上記実施例、比較例の各素子について、初期輝度特性、輝度半減期を測定した結果を表1に示す。

【0047】

【表1】

	初期特性 (10 V での輝度)	輝度半減期
実施例1	710 cd/m^2	20 Hr
実施例2	680 cd/m^2	18 Hr
比較例1	700 cd/m^2	0.25 Hr
実施例3	870 cd/m^2	25 Hr
実施例4	850 cd/m^2	24 Hr
比較例2	850 cd/m^2	0.4 Hr

【0048】表1から、本発明の有機電界発光素子が格段に輝度半減期が優れていることがわかる。

【0049】

【発明の効果】本発明の有機電界発光素子は、発光層が加熱処理を施されて微結晶凝集構造を有しているから、※50

※通電による発熱などに対して非常に安定であり、長時間にわたって安定した発光性能を示すことができる。

【0050】また、発光層を、最適な加熱処理条件で加熱処理しているから、製造効率がよく、優れた性能の有機電界発光素子とすることができる。

【図面の簡単な説明】

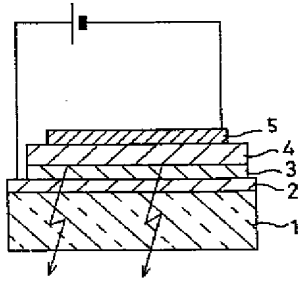
【図1】実施例に係る有機電界発光素子の断面説明図である。

【図2】実施例において使用した真空蒸着装置の説明図である。

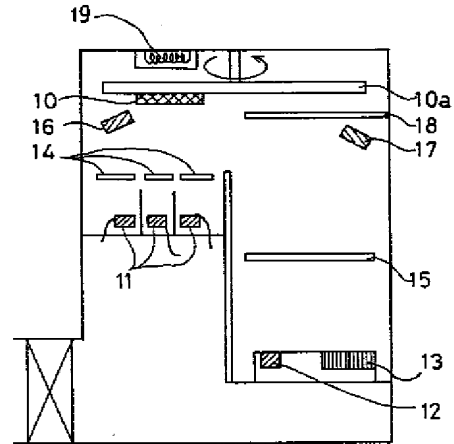
【符号の説明】

- 1 ガラス基板
- 2 陽極用透明電極
- 3 正孔輸送層
- 4 発光層
- 5 陰極用金属電極
- 19 基板加熱装置

【図1】



【図2】



PAT-NO: JP405182764A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 05182764 A
TITLE: ORGANIC ELECTROLUMINESCENT
ELEMENT AND ITS MANUFACTURE
PUBN-DATE: July 23, 1993

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
HATASAWA, TAKENOBU	
NOMURA, SHIGERU	
NAKATANI, HIROYUKI	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SEKISUI CHEM CO LTD	N/A

APPL-NO: JP04001534
APPL-DATE: January 8, 1992

INT-CL (IPC): H05B033/14 , C09K011/06 , H05B033/10

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide an organic electroluminescent element which has a good efficiency at a low voltage, and radiates stably for a long period; and to provide its manufacturing method.

CONSTITUTION: In an organic electroluminescent element in

which a luminous layer 4 consisting of an organic compound is formed between a pair of electrodes 2 and 5, one side of which is transparent at least, and the light is radiated by applying a voltage, a microcrystal aggregation structure generated by heat-treating the luminous layer 4 is provided. The organic electroluminescent element and the luminous layer are vacuum-evaporated to form an organic compound, and it is heat-treated at a temperature of 50 °C or higher and the melting point or lower of this organic compound, so as to form the final product.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio